

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 4
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

country code and number
of your priority application,
which is used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 4

願 人 東 亞 合 成 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 6 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中 嶋



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 6 - 3 0 6 4 4 7 2

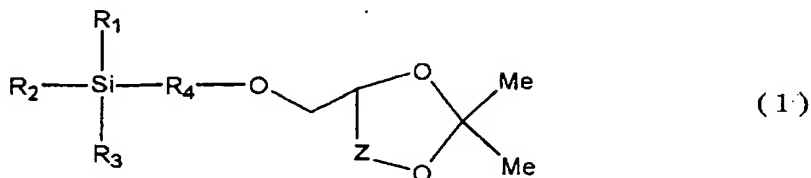
【書類名】 特許願
【整理番号】 M60216G2
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 新製
 品開発研究所内
 【氏名】 小室 勝彦
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社 新製
 品開発研究所内
 【氏名】 鈴木 浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000003034
 【氏名又は名称】 東亜合成株式会社
 【代表者】 山寺 炳彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043432
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物。

【化 1】

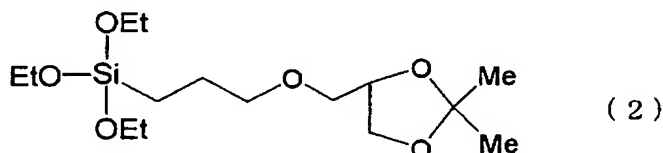


(式中、R₁、R₂およびR₃は炭素数1から6のアルキル基またはアルコキシ基であり、R₁、R₂またはR₃の少なくとも1つはアルコキシ基である。R₄は炭素数2から6のアルキレン基であり、Zは、炭素数1から3のアルキレン基を示す。Meはメチル基を表す。)

【請求項 2】

請求項 1 で示す構造式で表される化合物の中であって、R₁、R₂およびR₃がエトキシ基、R₄が炭素数 3 の直鎖状のアルキル基である、下記一般式 (2) で表される有機ケイ素化合物。

【化2】

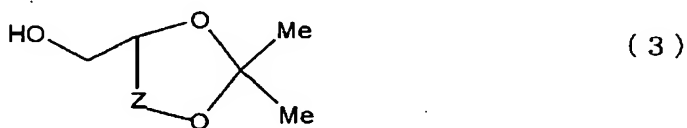


【請求項 3】

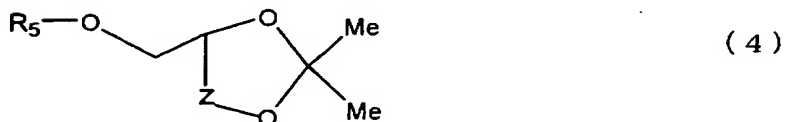
以下の反応工程（１）～（２）を順次行うことを特徴とする請求項１または請求項２記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

工程（１）：下記一般式（３）で表される化合物とハロゲン化アルケン（但し、請求項１における R₄ において、O と結合する側の分子末端にハロゲンを有し、S_i と結合する側の分子末端に炭素－炭素二重結合を有する以外は、請求項１における R₄ と同じ炭素骨格を有する。）とを反応させて下記一般式（４）で表される化合物を得る。

【化3】



【化 4】



(式中、Zは炭素数1から3のアルキレン基であり、R₅はハロゲン化アルケンにおけるハロゲンを除いた残基であり、末端に炭素-炭素二重結合を有する。)
工程(2)：工程1の一般式(4)で表される化合物とシラン化合物 R₁R₂R₃SiH (但し、R₁、R₂およびR₃は請求項1における一般式における意味と同義である。)とをヒドロシリレーション反応させる。

【書類名】明細書

【発明の名称】新規な有機ケイ素化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な有機ケイ素化合物に関し、さらに詳しくは、有機置換基により保護されたジオールを有するアルコキシシラン及びその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジオールを有するポリメチルシルセスキオキサン系微粒子を製造する原料化合物のひとつとして、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシランが知られている（特許文献1）。

【特許文献1】特開平11-116681号報

【0003】

また、脂環式エポキシドを有するアルコキシシランを合成後加水分解し、エポキシドの酸化反応を行い、ジオールを有する有機ケイ素樹脂を合成する方法も知られている。

【特許文献2】特開平10-87834号報

【0004】

ジオールに代表されるアルカリ可溶性基を有するハロゲノシラン、アルコキシシランは、リソグラフィー用材料、有機-無機ハイブリッド材料等の原料として有用である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、これまでの既報では、高分子反応を利用して有機ケイ素樹脂へのジオールの導入を行っていた。高分子反応では樹脂組成の精密な制御ができないため、精密な樹脂組成の制御法が望まれていた。精密に樹脂組成を制御するためには、保護されたジオールを有するアルコキシシランを高純度で合成し、更に加水分解を行うことにより、有機ケイ素樹脂を合成しなければならない。有機置換基により保護されたジオールを有するアルコキシシランについて、これまで合成例がない。

本発明の目的は、有機置換基により保護されたジオールを含有するアルコキシシランを提供し、そのことによって、有機合成その他の分野で新規な合成方法や、新規樹脂の製造、材料表面処理方法および樹脂改質等を提供することにある。

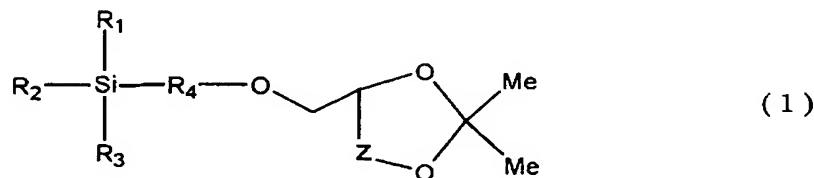
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、下記一般式（1）で表される有機置換基により保護されたジオールを有する有機ケイ素化合物及びその製造法に関する。

【0007】

【化1】



【0008】

（式中、R₁、R₂およびR₃は炭素数1から6のアルキル基またはアルコキシ基であり、R₁、R₂またはR₃の少なくとも1つはアルコキシ基である。R₄は炭素数2から6のアルキレン基であり、Zは、炭素数1から3のアルキレン基を示す。Meはメチル基を表す。）

【0009】

本発明の上記一般式(1)の有機ケイ素化合物は、一方では1個のケイ素官能基を有し、他方では有機置換基で保護された炭素官能基を有するために、有機合成などの中間原料、樹脂原料や各種材料カップリング剤として有用であることを見出し、その知見に基いて本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【0010】

本発明によって、新規な有機ケイ素化合物である、有機置換基により保護されたジオールを含有するアルコキシシランが提供される。

【0011】

本発明の新規な有機ケイ素化合物は、ケイ素原子に結合した加水分解性のアルコキシ基が存在するため、他の有機ケイ素化合物(ポリマーを含む)との反応によりシロキサン結合を形成したり、無機化合物中のシラノール基とカップリング反応させることができる。また、3官能性アルコキシシランであるため、架橋反応を利用することにより、シリコンレジン、シルセスキオキサンを構築することができる。一方、ジオールの水酸基に置換している有機基は、酸性条件下で加水分解により容易に脱離してフリーのジオールとなり、炭素官能性基またはアルカリ水溶性基として機能する。また、フリーのジオールは極性官能基と強い水素結合を形成する。水素結合を利用した有機-無機ハイブリッド材料へも利用できる。すなわち、ケイ素官能性および保護された炭素官能性をもつ複反応性ケイ素化合物として機能する。

【0012】

本発明のケイ素系化合物は、そのため、有機合成の中間原料、ポリマー樹脂の合成原料、ポリマーの改質剤、無機化合物の表面処理剤として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、すなわち、有機置換基により保護されたジオールを含有するアルコキシシラン(以下、本発明ケイ素系化合物)に関する。以下、本発明について詳述する。

【0014】

本発明において、 R_1 、 R_2 および R_3 は炭素数1から6のアルキル基またはアルコキシ基である。 R_1 、 R_2 および R_3 の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基が挙げられ、直鎖状でも分岐状でも差し支えない。その中でも、原料が得易く、合成が容易なことから、一般に R_1 、 R_2 および R_3 についてはエトキシ基が好ましい。

【0015】

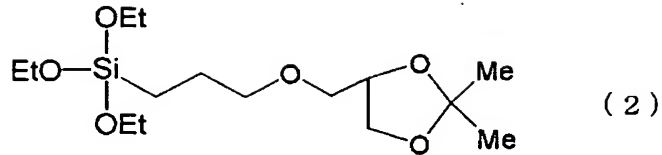
R_4 は炭素数2から6のアルキレン基で、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、具体例としては、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2-メチルトリメチレン基、3-メチルトリメチレン基等が例示されるが、合成の容易なことおよび原料の入手のしやすさから、該炭素数が3の直鎖状炭化水素が最も好ましい。

【0016】

このような本発明ケイ素系化合物の具体例はいくつか例示されるが、上記のことを考慮すると、もっとも好ましい構造としては、下記一般式(2)で表される化合物(以下、TESDDM)である。

【0017】

【化2】

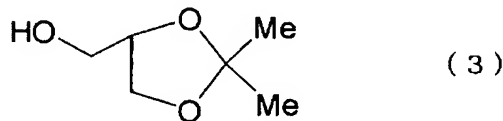


【0018】

本発明のケイ素系化合物は、例えば次のようにして製造することができる。下記一般式(3)に表される化合物(以下、DDM)を塩基存在下、ハロゲン化アリルと反応させることにより、有機置換基により保護されたジオールを含有する下記一般式(4)の化合物(以下、DDMAL)を得る。

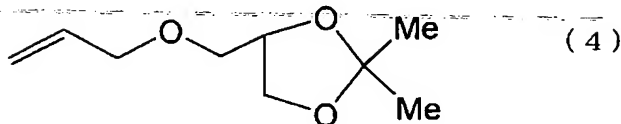
【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】

反応は、DDMに溶媒、塩基を加え、加熱還流下、ハロゲン化アリルを滴下する。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類、水、アセトン、ジメチルホルムアミドのような極性溶媒が例示される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等が例示される。ハロゲン化アリルとしては、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリルなどが例示される。反応終了後、反応終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去し、減圧蒸留によってDDMALを単離する。

このようにして得られたDDMALを、トリエトキシシランと反応させ、TESDDMを得る。この反応は触媒の存在下で行われ、触媒としては、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金等の第8属から第10属金属の単体、有機金属錯体、金属塩、金属酸化物等が用いられるが、通常、白金系の触媒が使用される。白金系触媒としては、塩化白金酸六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、cis- $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、白金カーボン、ジビニルテトラメチルジシロキサンが配位した白金錯体(Pt-dvds)等が例示される。なお、Phはフェニル基を表わす。触媒の使用量は、DDMALに表される化合物の量に対して、0.1ppmから1,000ppmであることが好ましい。

【0022】

また、反応温度の制御操作は、外部からの加熱およびトリエトキシシランの供給速度に依存するため、一概に決められないが、通常、反応温度を室温～110℃の範囲に保持することで、ヒドロシレーション反応を円滑に継続させることができる。反応終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去することにより本発明ケイ素系化合物を得る。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0024】

実施例 1

冷却管、滴下ロート、磁気攪拌子を備えた反応器に水素化ナトリウム (10 g: (60% in Oil), 250 mmol) を仕込み、乾燥ヘキサンを用いて水素化ナトリウムを洗浄した。反応系にジメチルホルムアミド (100 mL) を仕込み、氷浴で 0℃ に冷却した。滴下ロートに DDM (30 g, 227 mmol) を仕込み、ゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌し、アリルブロミド (30 g, 250 mmol) をゆっくり加えた。反応完結後、水 (50 mL)、ジイソプロピルエーテル (50 mL) を加え、有機層を水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留にて無色透明の液体を得た [収量: 21g, 54%, 沸点: 98-99℃ (2670Pa)]

この無色透明液体について、270MHz の ^1H -NMR の測定を行ったところ、第 1 図のスペクトルを得た。

δ 値とその帰属は第 1 表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

【0025】

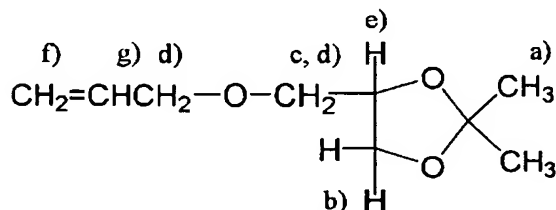
【表 1】

第 1 表

測定法	δ (ppm)	帰属
^1H NMR	1.3, 1.4	a)
	3.4	b)
	3.7	c)
	4.0	d)
	4.2	e)
	5.2	f)
	5.9	g)

【0026】

【化 5】



【0027】

質量分析: MS (CI) = 172 ($\text{M} + \text{H}^+$)

【0028】

実施例 2

冷却管、滴下ロート、磁気攪拌子を備えた反応器に DDMA L (20.5 g, 119 mmol) を仕込み、攪拌した。滴下ロートにトリエトキシシラン (21.5 g, 131 mmol) を仕込み、3.8 mL を反応系内に加えた。オイルバスを 80℃ に設定し、内温が 70℃ を超えたら、0.1M Pt-dvds キシレン溶液 (0.02 mL, 0.002 mmol) を加え反応を開始させた。反応終了後、減圧蒸留により無色透明の液体を得た [収量: 25 g, 63 %, 沸点: 115-116℃ (130Pa)]

この無色透明液体について、270MHz の ^1H -NMR の測定を行ったところ、第 2 図のスペ

クトルを得た。

δ 値とその帰属は第 2 表のとおりであった。これにより得られた化合物は、下記構造であることが確認できた。

【0029】

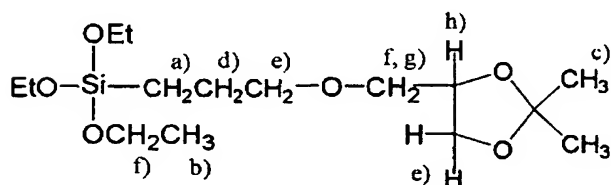
【表 2】

第 2 表

測定法	δ (ppm)	帰 属
^1H NMR	0.6	a)
	1.2	b)
	1.4	c)
	1.7	d)
	3.4	e)
	3.7	f)
	4.0	g)
	4.2	h)

【0030】

【化 6】



【0031】

質量分析：MS (EI) = 336 (M⁺)

【産業上の利用可能性】

【0032】

リソグラフィーの分野で利用可能性がある

【図面の簡単な説明】

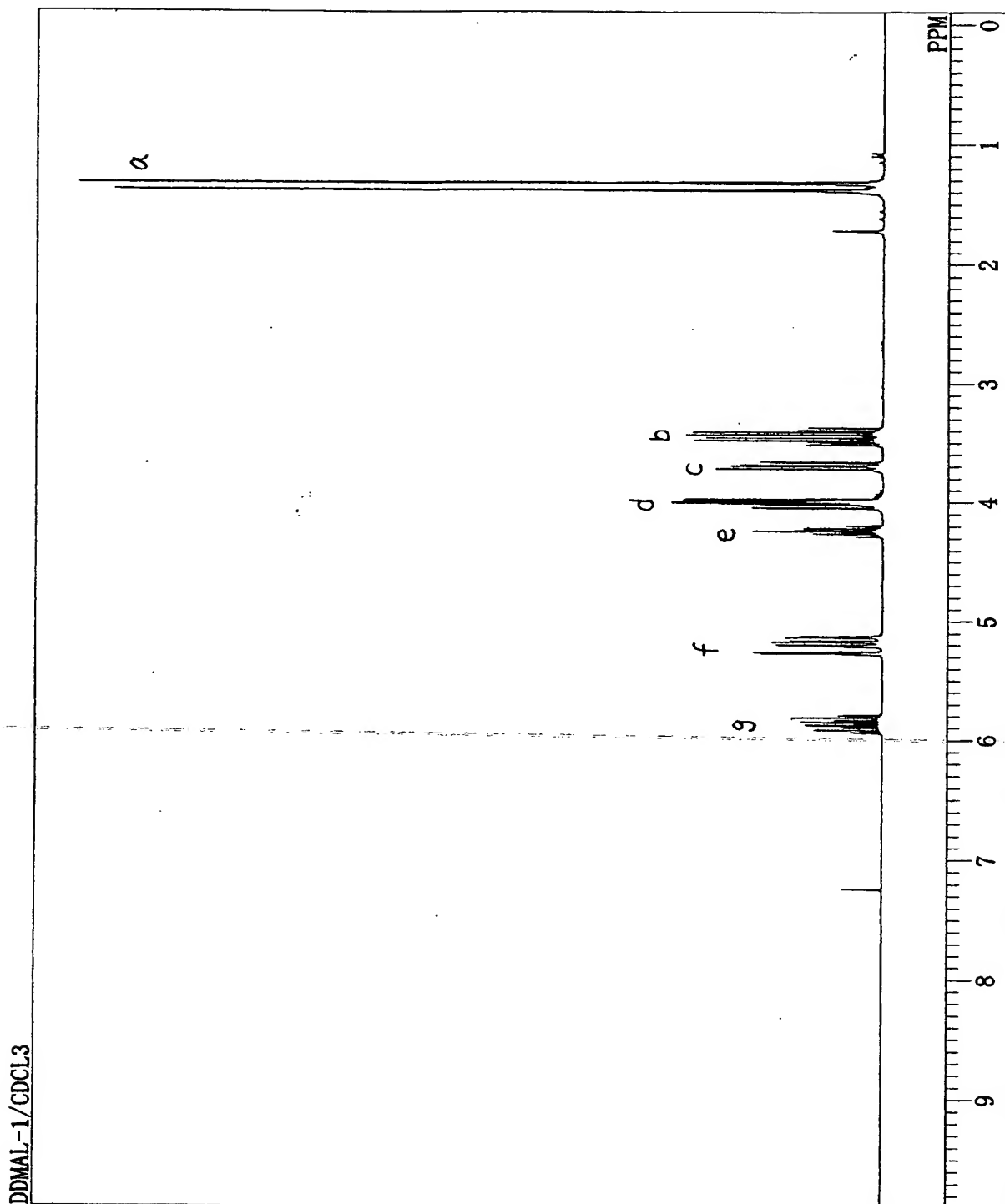
【0033】

【図 1】 第 1 図は実施例 1 で得られた化合物の ^1H -NMRスペクトルを示す。

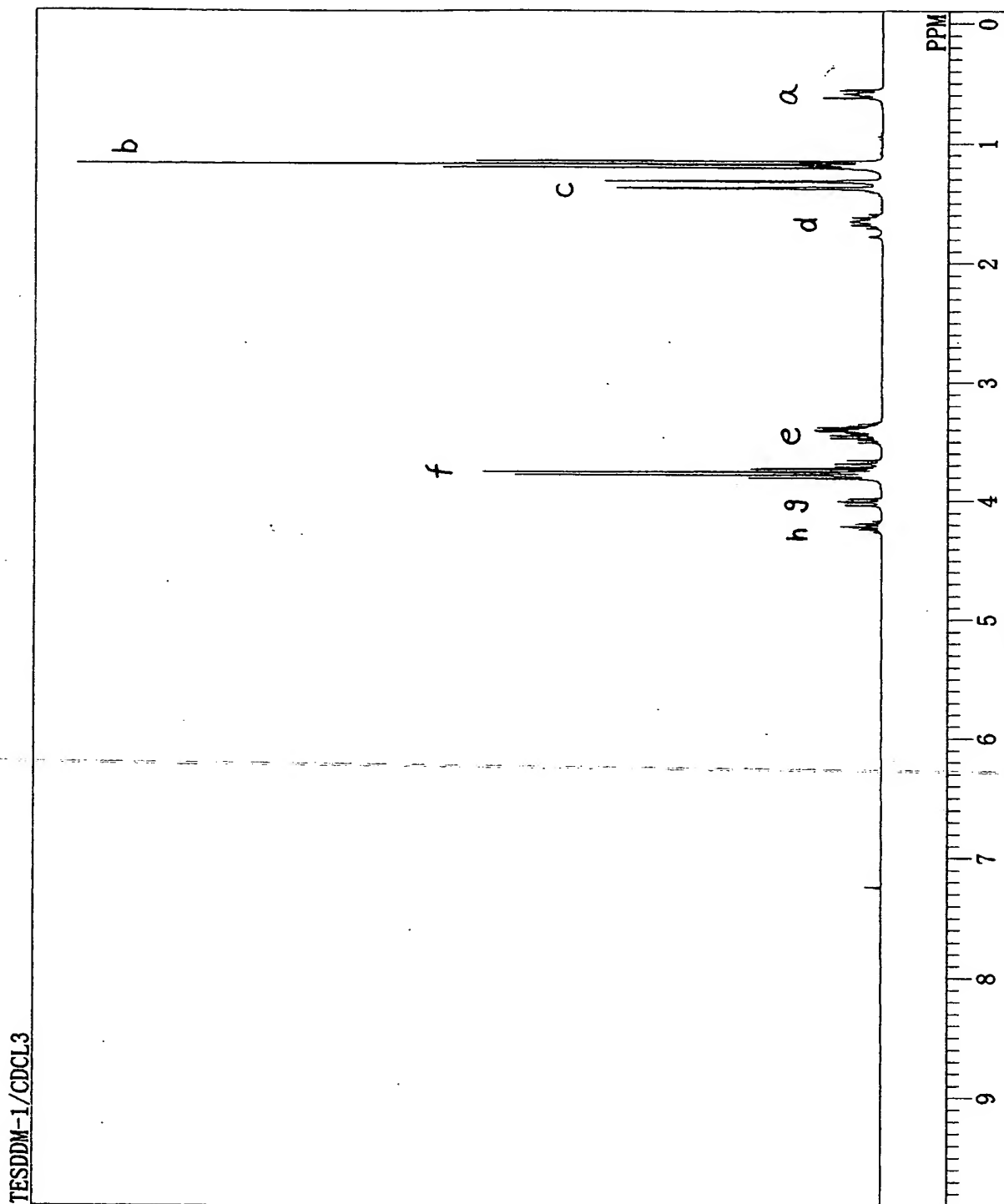
【図 2】 第 2 図は実施例 2 で得られた化合物の ^1H -NMRスペクトルを示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



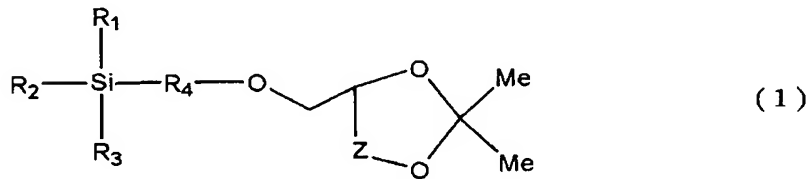
【書類名】要約書

【要約】

【課題】有機置換基により保護されたジオールを含有する新規なアルコキシシラン及びその製造法を提供する。

【解決手段】下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物。

【化１】

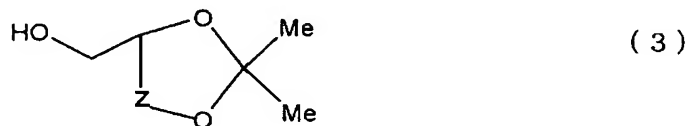


（式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は炭素数１から６のアルキル基またはアルコキシ基であり、 R_1 、 R_2 または R_3 の少なくとも１つはアルコキシ基である。 R_4 は炭素数２から６のアルキレン基であり、 Z は、炭素数１から３のアルキレン基を示す。 Me はメチル基を表す。

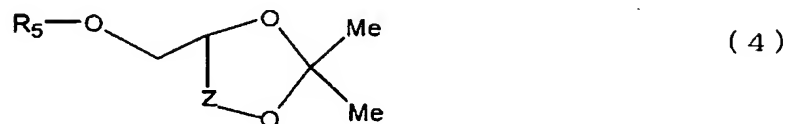
以下の反応工程（１）～（２）を順次行う製造方法。

工程（１）：下式（３）の化合物とハロゲン化アルケンとを反応させて下式（４）の化合物を得る。

【化３】



【化４】



（式中、 Z は炭素数１から３のアルキレン基であり、 R_5 はハロゲン化アルケンにおけるハロゲンを除いた残基であり、末端に炭素－炭素二重結合を有する。）

工程（２）：上式（４）の化合物とシラン化合物 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiH}$ とをヒドロシリレーション反応させる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-039064
受付番号	50400248851
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成16年 2月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月16日



特願 2 0 0 4 - 0 3 9 0 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 3 4]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 1 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号
氏 名	東亜合成株式会社